

## 学 位 論 文 要 旨

作物への可給性を考慮した農薬の土壌環境における動態評価  
Fate of Pesticides in Soil Considering Phytoavailability元 木 裕  
Yutaka Motoki

作物の栽培に使用された農薬が収穫後も土壌へ残留し、その後に作付けされた作物（後作物）から残留基準値を超えて検出される事例が報告されている。後作物における農薬の残留を未然に防止するためには、後作物中の残留濃度を作付け前に推定し、その推定値に基づいて後作物の作付け禁止期間（plant-back interval, PBI）を設けるなどの適切な対策を講じる必要がある。そこで本研究では、土壌中の農薬濃度を指標として後作物における残留濃度を推定する手法の開発を試みた。すなわち、(1) 土壌に残留した作物が吸収可能な農薬（可給態農薬）の抽出・定量法、(2) 時間依存的な土壌吸着係数を用いた可給態農薬の消長の推定法、(3) 農薬や土壌の理化学性にに基づいた土壌吸着係数の推定法について検討を行った。

(1) 土壌に残留した作物が吸収可能な農薬（可給態農薬）の抽出・定量法の検討  
ここでは、主に土壌中農薬の作物への可給性を評価するため、逐次抽出法による検討を行った。農薬処理土壌で栽培したコマツナ中の農薬濃度（作物中濃度）の変動要因を土壌中の農薬濃度に基づいて解析するため、土壌中の農薬を水とアセトンで逐次的に抽出を行い、水抽出濃度および全抽出濃度（水抽出濃度＋アセトン抽出濃度）を算出した。各抽出濃度と作物中濃度との相関関係を確認した結果、作物中濃度は、全抽出濃度よりも水抽出濃度との間で高い正の相関を示すことが明らかとなった。従って、水抽出濃度を指標として後作物中濃度を推定できる可能性が示された。また、農薬処理から播種までの期間（soil-aging period, SAP）の長短が土壌および作物中の農薬濃度に及ぼす影響を検討した結果、SAP が長いほど水抽出濃度が低下し、これに応じて作物中濃度

も低下する傾向が認められた．このため，生産現場においても，PBIを設けて土壤中の可給態農薬濃度を低減させることで土壤残留農薬による後作物の汚染を防止することが可能と考えられた．以上より，土壤中の農薬濃度から後作物中の農薬濃度を予測し，適切なPBIを設定するためには，全抽出濃度ではなく水抽出濃度に着目し，その減衰特性を明らかにする必要があると考えられた．

### (2) 時間依存的な土壤吸着係数を用いた可給態農薬の消長の推定法の検討

ここでは，土壤吸着の経時変化が水抽出濃度の減衰に及ぼす影響について調査した．容器内試験により求めた水抽出濃度の  $DT_{50}$  (50% disappearance time) は，土壤の有機炭素含量に依存して変動し，有機炭素含量が多く農薬の土壤吸着が強い黒ボク土ほど小さい傾向にあった．一方，全抽出濃度と水抽出濃度の差分（水抽出後の土壤からアセトンによって抽出された農薬濃度）を土壤へ吸着した農薬濃度と見なして算出した見かけの土壤吸着係数 ( $K_{d,app}$ ) の経時変化を解析したところ， $K_{d,app}$  は経過日数の平方根に比例して直線的に増加した． $K_{d,app}$  の増加速度は，有機炭素含量が多い黒ボク土で速くなる傾向が認められたため，水抽出濃度の減衰に土壤吸着の経時変化が影響していることが示唆された．全抽出濃度の減衰曲線を  $K_{d,app}$  で補正することにより，水抽出濃度の減衰曲線の推定を試みた． $K_{d,app}$  の経時変化を考慮した場合と考慮しなかった場合で，それぞれ水抽出濃度の推定値を算出し，圃場試験で得られた実測値と比較した．その結果， $K_{d,app}$  の経時変化を考慮した場合の推定値は実測値と良く適合した．従って，時間依存的な  $K_{d,app}$  を用いて全抽出濃度を補正することで，水抽出濃度の減衰曲線を推定できる可能性が示された．

### (3) 農薬や土壤の理化学性に基づいた土壤吸着係数の推定法についての検討

ここでは，農薬の土壤吸着係数 ( $K_d$ ) の推定法の開発に資するため， $K_d$  の変動とその要因解析を行った．農薬処理 0 日目の  $K_{d,app}$  と OECD 法で求めた  $K_d$  を比較すると，両者は概ね同じ値を示した．従って，OECD 法の  $K_d$  は，水抽出濃度の減衰を予測する際に  $K_{d,app}$  の代替として利用できることが示された． $K_d$  を有機炭素含量で除して補正した  $K_{oc}$  の変動について土壤有機物の炭素組成の観点より解析を行ったところ， $K_{oc}$  は芳香族炭素と有意な正の相関を示した．また，芳香族炭素の割合が高い黒ボク土について， $K_d$  の変動を農薬の分子構造の観点から解析すると， $K_d$  は芳香環を持たない鎖状物質，非平面性の芳香族化合物，平面構造を有する芳香族化合物の順で高い傾向にあり，この傾向は農薬の活性炭やグラファイトといった黒色炭素 (black carbon, BC) に対する吸着特性と同様であった．このため，黒ボク土圃場においては芳香族炭素，特に BC が農薬の土壤吸着の変動に寄与していることが示唆された．

以上より，土壤中の農薬濃度を指標として後作物における残留濃度を予測するためには，可給態農薬（水抽出濃度）の減衰を推定することが重要であること，さらに水抽出濃度の減衰は時間依存的な  $K_d$  を用いて推定できることが示された．また， $K_d$  の変動には土壤中の BC が重要な役割を果たしており，今後 BC を簡便に単離・定量する手法が確立されれば，BC 含量に基づいて  $K_d$ ，さらには後作物残留濃度を精度良く予測することが可能になると考えられる．